

Calcul de la surface des pics

Rôle des paramètres « Slope » et « Drift »

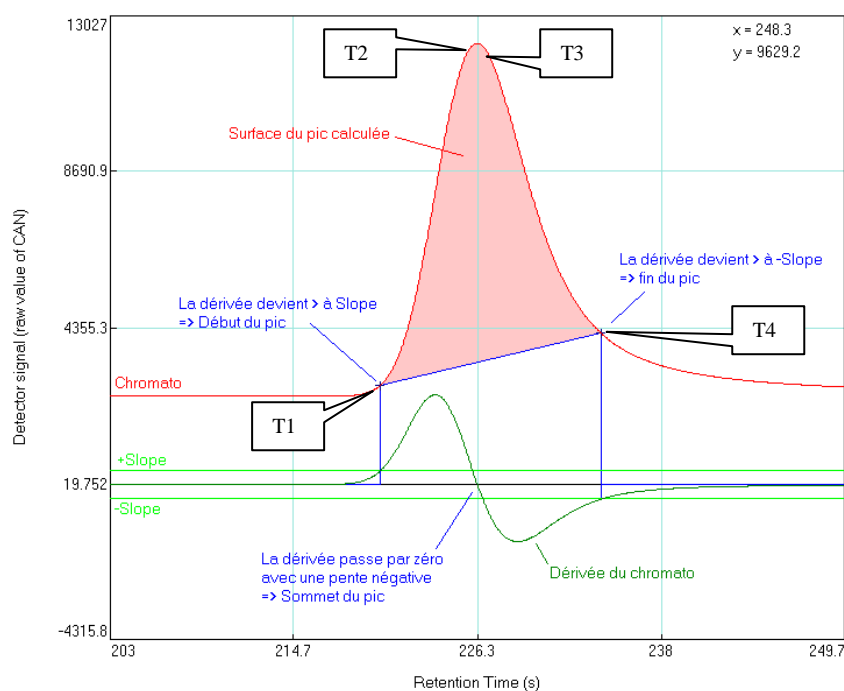
1. Le paramètre « Slope »

Pour calculer l'aire d'un pic, la fonction d'intégration doit d'abord déterminer :

- le début du pic
- la fin du pic
- la ligne de base.

Pour trouver le début et la fin du pic, on calcule la dérivée du chromatogramme.

Puis, on filtre celle-ci pour diminuer son bruit en appliquant un calcul de moyenne glissante sur 15 points.



On compare alors son évolution au paramètre « Slope » :

- Phase 1 : on recherche la position où la dérivée devient supérieure ou égale au paramètre « Slope », on considère alors que l'on a détecté le début d'un pic en T1.
- Phase 2 : on recherche la position où la dérivée redevient inférieure au paramètre « Slope », on considère alors que l'on se trouve juste avant le sommet du pic en T2.
- Phase 3 : on recherche la position où la dérivée devient inférieure ou égale à la valeur négative du paramètre « Slope », on considère alors que l'on a détecté le début de la descente du pic en T3 (juste après le sommet du pic).
- Phase 4 : on recherche la position où la dérivée devient supérieure à la valeur négative du paramètre « Slope » : on considère alors que l'on a détecté la fin du pic en T4.

En résumé :

Phase 1	Attend que la dérivée devienne $> \text{Slope}$	\Rightarrow début du pic	T1
Phase 2	Attend que la dérivée redevienne $< \text{Slope}$	\Rightarrow début du sommet du pic	T2
Phase 3	Attend que la dérivée devienne $< -\text{Slope}$	\Rightarrow début de la redescente du pic	T3
Phase 4	Attend que la dérivée redevienne $> -\text{Slope}$	\Rightarrow fin du pic	T4

Note :

Pour éviter de déclencher le processus ci-dessus intempestivement, chaque test est validé sur 5 points consécutivement, c'est alors l'abscisse du premier point qui est utilisée.

A partir de ses quatre points T1 à T4, on peut déterminer :

- La position du sommet du pic (le temps de rétention) en recherchant l'abscisse de la valeur maximale entre les points T2 et T3 du chromatogramme.
- La surface du pic qui est celle de l'aire délimitée d'un côté par la portion du chromatogramme compris entre les points T1 et T4 et de l'autre par le segment de droite (ligne de base) reliant les points T1 et T4.

Constats :

- Plus la valeur du paramètre « Slope » est élevée, plus l'erreur sur la surface du pic est importante (voir le document « 2011-07-Paramètres d'intégration Slope et Drift »). Ce phénomène est encore plus accentué avec des pics dissymétriques où la fin du pic est détecté encore plutôt.
- Certains pics très dissymétriques sont mal détectés (voire pas du tout) car la redescente du pic est si douce que la pente (la dérivée) ne passe jamais en dessous de $-\text{Slope}$. On reste alors en attente dans la phase 3. On ne ressortira de cet état que si l'on détecte le départ d'un nouveau pic. Cela forcera alors la « fin de pic » (point T4) sur le traitement en cours.
Ce phénomène provoque bien sûr une erreur sur l'estimation de la surface du pic.

2. Le paramètre « Drift »

Le paramètre « Drift » définit la valeur maximale de la pente de la ligne de base qui sera acceptée par la fonction d'intégration.

Il intervient principalement lorsque l'on a plusieurs pics plus ou moins coélus (le signal du détecteur ne revient pas au niveau de sa ligne de base entre les différents pics).

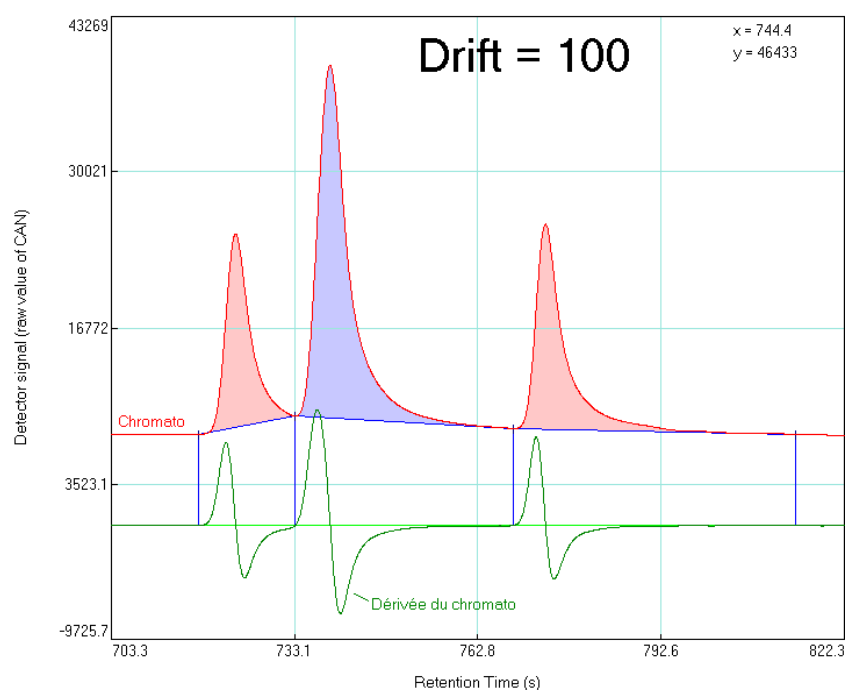
Fonctionnement : la fonction d'intégration compare la pente de la ligne de base du premier pic au paramètre « Drift ».

- Si elle est inférieure, cette ligne de base est conservée
- Si elle est supérieure, la fonction d'intégration définit une nouvelle ligne de base commune aux 2 premiers pics, puis recommence le test en utilisant cette nouvelle pente.

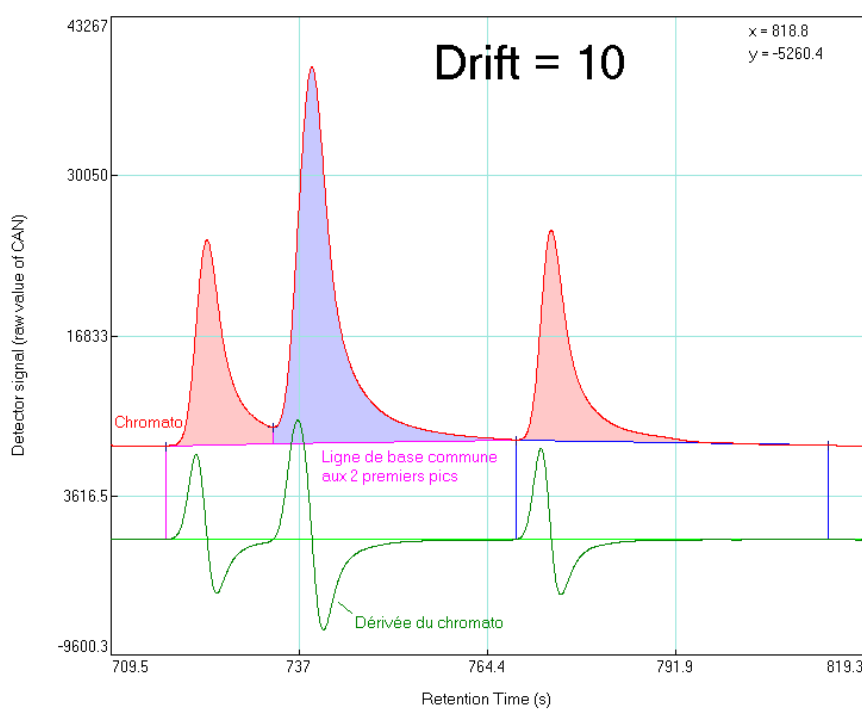
Le processus est donc répété jusqu'à l'obtention d'une ligne de base (commune à plusieurs pics) dont la pente sera inférieure ou égale au paramètre « Drift » :

Exemple :

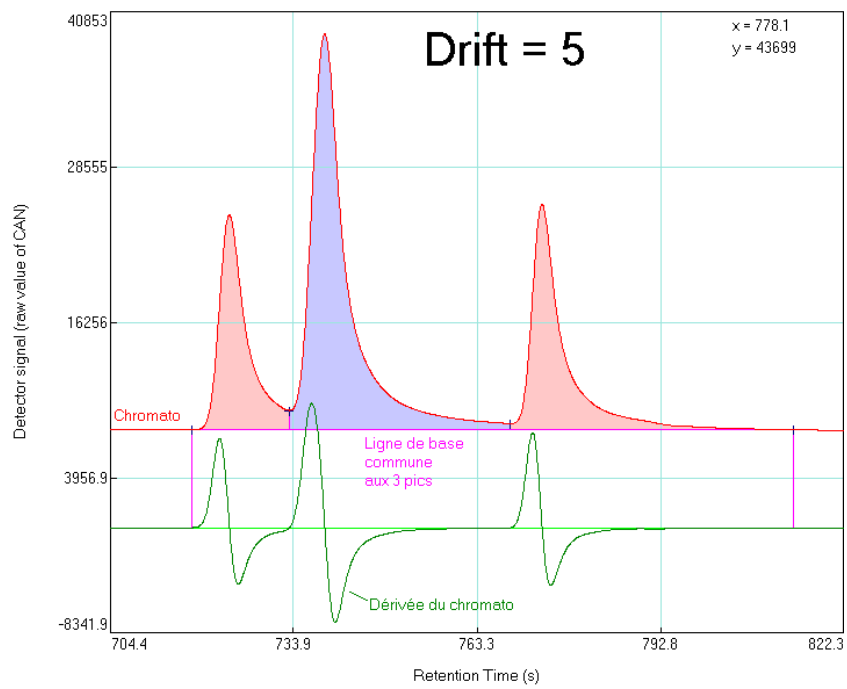
Application de différentes valeurs du Drift sur un groupe de trois pics.



Avec un Drift très élevé (100), chacun des pics conserve leur ligne de base propre.



Pour une valeur du Drift compris entre 10 et 99, on a création d'une ligne de base commune aux 2 premiers pics (sa pente est ici légèrement supérieur à 9)



En diminuant encore la valeur du Drift (5), il y a alors création d'une ligne de base commune aux trois pics.